

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018143

International filing date: 06 December 2004 (06.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-134594
Filing date: 28 April 2004 (28.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 2 8 日
Date of Application:

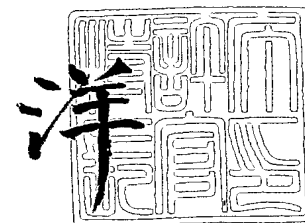
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 3 4 5 9 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 3 4 5 9 4]

出 願 人 ニ ッ タ 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 0312-002
【提出日】 平成16年 4月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2 ニッタ株式会社 奈良工場内
 【氏名】 河瀬 靖
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県津久井郡津久井町根小屋 2 9 1 5 - 6 8
 【氏名】 宇佐見 育三
【特許出願人】
 【識別番号】 000111085
 【氏名又は名称】 ニッタ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100075557
 【弁理士】
 【フリガナ】 サイキョウ
 【氏名又は名称】 西教 圭一郎
 【電話番号】 06-6268-1171
【選任した代理人】
 【識別番号】 100072235
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 杉山 毅至
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101638
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 廣瀬 峰太郎
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009106
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面のうち分離部に相当する領域には、スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた樹脂層を成型することを特徴とするセパレータの製造方法。

【請求項 2】

電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

金属板表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、

スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法。

【請求項 3】

導電性グリーンシートは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性ポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含むことを特徴とする請求項 2 記載のセパレータの製造方法。

【請求項 4】

積層工程は、押し出し成型により、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層することを特徴とする請求項 2 または 3 記載のセパレータの製造方法。

【請求項 5】

積層工程は、予め押し出し成型により導電性グリーンシートを作製し、作製された導電性グリーンシートを金属板表面に積層することを特徴とする請求項 2 または 3 記載のセパレータの製造方法。

【請求項 6】

積層工程より前に、金属板表面に、導電性グリーンシートとの密着性を増加させるための処理を行う基板処理工程を含むことを特徴とする請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 つに記載のセパレータの製造方法。

【請求項 7】

基板処理工程では、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることを特徴とする請求項 6 記載のセパレータの製造方法。

【請求項 8】

電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する被覆層形成工程と、

被覆層表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、

スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法。

【請求項 9】

樹脂層表面に、樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成する高導電層形成工程を有することを特徴とする請求項 2 ～ 8 のいずれか 1 つに記載のセパレータの製造方法。

【請求項 1 0】

高導電層形成工程では、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に高導電層を形成することを特徴とする請求項 9 記載のセパレータの製造方法。

【請求項 1 1】

セパレータは、外周部に設けられ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏出を防ぐシール部を有し、

シール部に相当する領域には、プレス加工によって、電解質組立体の触媒電極形成面に平行に延びるシール突部であって、その頂部がばね力によって電解質組立体に圧接されるように構成されたシール突部を形成することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 つに記載のセパレータの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】セパレータの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、スタック型の固体高分子型燃料電池に備えられるセパレータの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、限りあるエネルギー資源の有効利用や、地球温暖化防止のための省エネルギーの必要性は広く認識されている。今日では、火力発電によって、熱エネルギーを電力エネルギーに変換する形でエネルギー需要が賄われている。

【0003】

しかしながら、火力発電に必要な石炭および石油は埋蔵量が有限な資源であり、これらに代わる新たなエネルギー資源が必要となっている。そこで注目されているのが水素を燃料にして化学発電する燃料電池である。

【0004】

燃料電池は、2つの電極と電極間に挟まれた電解質とを有している。陰極では、供給された水素がイオン化して水素イオンとなり電解質中を陽極に向かって移動する。陽極では、供給された酸素と電解質中を移動してきた水素イオンとが反応して水を発生する。水素がイオン化したときに発生した電子が、陰極から配線を通して陽極へと移動することで電流が流れ、電気が発生する。

【0005】

燃料電池は、主に電解質の違いから4種類に分類される。イオン導電性セラミックスを電解質に用いた固体電解質型燃料電池(SOFC)、水素イオン導電性高分子膜を電解質に用いた固体高分子型燃料電池(PEFC)、高濃度リン酸を電解質に用いたリン酸型燃料電池(PAFC)、アルカリ金属炭酸塩を電解質に用いた熔融炭酸型燃料電池(MCFC)の4種類である。この中でも特に作動温度が80℃と低い固体高分子型燃料電池(PEFC)の開発が進んでいる。

【0006】

固体高分子型燃料電池の構造は、表面に触媒電極を設けた電解質層と、電解質層を両側から挟み、水素および酸素を供給するための溝を設けたセパレータと、電極発生した電気を回収する集電板などを含んで構成される。電解質層と同じく、セパレータについても改良が重ねられている。

【0007】

セパレータの要求特性としては、導電性が高く、かつ燃料ガスおよび酸化剤ガスに対して気密性が高く、さらに水素および酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性を持つ必要がある。

これらの要求を満たすために以下のようなセパレータ材料が使用されている。

【0008】

最もよく使用されているものとして緻密性カーボンがある。緻密性カーボンは導電性、耐食性に優れ、機械的強度も高い。また加工性がよく軽量である。しかし、振動や衝撃に弱く、切削加工が必要なため、加工費が高くなる。また気体の不浸透化処理を施す必要がある。

【0009】

また、合成樹脂も使用され、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が使用される。合成樹脂は、低コストであることが主な特徴であるが、寸法安定性が悪く、導電性にも劣る。

【0010】

導電性、加工性、密閉性などの観点から、金属が使用されることが多くなっている。金属としては、主にチタン、ステンレスが使用される。しかし、金属は腐食し易く、電解質

膜に金属イオンが取り込まれてイオン導電性が低下してしまうため、セパレータ表面に金めっきを施す必要がある。

【0011】

また、ゴムも使用され、エチレン-プロピレン-ジエンゴムなどが使用される。ゴムは、ガス透過性が低く、シール性が高い。

【0012】

特許文献1には、固体高分子電解質型燃料電池が開示されている。この固体高分子電解質型燃料電池では、セパレータとしてステンレス鋼、チタン合金など大気によって容易に不動態膜が形成される金属薄板を用いており、プレス加工によって所定の形状に加工している。

【0013】

また、特許文献2には、燃料電池用セパレータが開示されている。この燃料電池用セパレータは、金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した体積抵抗率が $1.0\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の第1の樹脂層と、体積抵抗率が第1の樹脂層よりも小さい第2の樹脂層とを設け、集電性能と成型性、強度および耐食性を向上している。

【0014】

このように、特許文献2記載の燃料電池用セパレータにおいても、特許文献1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータと同様に、プレス加工によって、ガス流路を形成している。

【0015】

また、プレス加工以外では、特許文献3記載の固体高分子型燃料電池のセパレータが、導電基材に導電性材料を印刷することによってガス流路を形成している。具体的には、導電基材としては、炭素粉末および熱硬化性樹脂を主成分とする板状成形体が用いられ、導電性材料としては、炭素粉末を主成分として含むカーボンペーストが用いられる。

【0016】

【特許文献1】特開平8-180883号公報

【特許文献2】特開2003-297383号公報

【特許文献3】特開2001-767748号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

今後のセパレータには、薄型軽量化が要求され、その実現のために金属基板の薄型軽量化、ガス流路の微細化が必要となるが、特許文献1および特許文献2記載のセパレータのようにプレス加工によってガス流路を形成しようとすると、反りおよび歪みが大きく寸法精度が悪くなり、この寸法精度の悪化により歩留まりが低下する。

【0018】

特許文献3記載のセパレータは、カーボンペーストを印刷することによりガス流路の微細化には対応可能となっているが、基材が熱硬化性樹脂であるため、基材自体の寸法安定性が悪いという問題が残る。

【0019】

さらに、特許文献1～3記載のセパレータを含む従来のセパレータは、流体漏れを防ぐために、電解質層との間にガスケットを備える必要がある。

【0020】

本発明の目的は、生産性を向上し、高い歩留まりを実現するセパレータの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面のうち分離部に相当する領域には、スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた樹脂層を成型することを特徴とするセパレータの製造方法である。

【0022】

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

金属板表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、

スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法である。

【0023】

また本発明は、導電性グリーンシートは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性ポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含むことを特徴とする。

【0024】

また本発明は、積層工程は、予め押し出し成型により導電性グリーンシートを作製し、作製された導電性グリーンシートを金属板表面に積層することを特徴とする。

【0025】

また本発明は、積層工程は、押し出し成型により、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層することを特徴とする。

【0026】

また本発明は、積層工程より前に、金属板表面に、導電性グリーンシートとの密着性を増加させるための処理を行う基板処理工程を含むことを特徴とする。

【0027】

また本発明は、基板処理工程では、トリアジンチオールまたはポリアニリンを金属板表面に拡散させることを特徴とする。

【0028】

また本発明は、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在され、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を有するセパレータの製造方法であって、

平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する被覆層形成工程と、

被覆層表面に導電性グリーンシートを積層する積層工程と、

スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する成型工程と、

成型層を硬化して樹脂層を形成する成型層硬化工程とを含むことを特徴とするセパレータの製造方法である。

【0029】

また本発明は、樹脂層表面に、樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成する高導電層形成工程を有することを特徴とする。

【0030】

また本発明は、高導電層形成工程では、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に高導電層を形成することを特徴とする。

【0031】

また本発明は、セパレータは、外周部に設けられ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏出を防ぐシール部を有し、

シール部に相当する領域には、プレス加工によって、電解質組立体の触媒電極形成面に平行に延びるシール突部であって、その頂部がばね力によって電解質組立体に圧接される

ように構成されたシール突部を形成することを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 つに記載のセパレータの製造方法である。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータの製造方法である。セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を備えている。

【0033】

スタンプによって導電性グリーンシートに流路を設けることによって、分離部に相当する領域に、流路が設けられた樹脂層を形成する。

【0034】

さらに詳しくは、まず、積層工程で、金属板表面に導電性グリーンシートを積層する。成型工程で、スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成し、成型層硬化工程で、成型層を硬化して樹脂層を形成する。

【0035】

流路が設けられた樹脂層をスタンプ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターンの設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状パターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータのそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。

【0036】

また本発明によれば、導電性グリーンシートは、ゴムまたは合成樹脂を形成するための硬化性モノマーまたは硬化性オリゴマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む導電性組成物によって実現できる。

【0037】

また本発明によれば、積層工程では、押し出し成型により、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層する。

【0038】

また本発明によれば、積層工程では、予め押し出し成型により導電性グリーンシートを作製し、作製された導電性グリーンシートを金属板表面に積層する。

【0039】

導電性グリーンシートは、導電性組成物を押し出し成型によってシート化することができる。また、直接金属板表面に導電性グリーンシートを積層してもよいし、予め作製した導電性グリーンシートを金属板表面に積層してもよく、製造条件などによって選択することができる。

【0040】

また本発明によれば、積層工程より前に、基板処理工程で、金属板表面に、導電性グリーンシートとの密着性を増加させるための処理を行う。より詳細には、金属板表面に対してトリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行うことにより拡散層を形成する。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、樹脂層との導電性を確保し、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。

【0041】

本発明によれば、電解質媒体を含有した電解質層の厚み方向表面に触媒電極を設けた複数の電解質組立体間に介在されるセパレータの製造方法である。セパレータは、燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を分離する分離部を備えている。

【0042】

スタンプによって導電性グリーンシートに流路を設けることによって、分離部に相当する領域に、流路が設けられた樹脂層を形成する。

【0043】

さらに詳しくは、まず、被覆層形成工程で、平板状の金属板表面の全体に、導電性を有するゴムまたは合成樹脂からなる被覆層を形成する。積層工程で、被覆層表面に導電性グリーンシートを積層する。成型工程で、スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成し、成型層硬化工程で、成型層を硬化して樹脂層を形成する。

【0044】

被覆層によって金属板の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を防止することができる。また、流路が設けられた樹脂層をスタンプ成型によって形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターンの設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状パターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータのそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。

【0045】

また本発明によれば、高導電層形成工程で、樹脂層表面に、樹脂層の導電性より高い導電性を有する高導電層を形成する。この高導電層は、少なくとも樹脂層が電解質組立体と接触する領域に形成する。

【0046】

樹脂層の表面に高導電層を形成することで、触媒電極との接触抵抗を低下させて電力回収率を向上させることができる。

【0047】

また本発明によれば、セパレータは、外周部に設けられ、燃料ガスおよび酸化剤ガスの漏出を防ぐシール部を備えている。

【0048】

プレス加工によって、シール部に相当する領域に、電解質組立体の触媒電極形成面に平行に延びるシール突部であって、その頂部がばね力によって電解質組立体に圧接されるように構成されたシール突部を形成する。

【0049】

シール部は、プレス加工によって形成されるので、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

図1は、固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell、略称PEFC) 100を展開した状態で模式的に示した斜視図である。PEFC100は、セパレータ1、燃料電池セル2、集電板3、絶縁シート4、エンドフランジ5、電極配線12を有する。PEFC100は、高電圧、高出力を得るために、複数の燃料電池セル2を直列に接続した、いわゆるスタック状態で構成される。このスタック状態を構成するためには、燃料電池セル2間にセパレータを配置し、各燃料電池セル2に対して水素および酸素の供給と、発生した電気の回収とを行う。したがって、図1に示すように、燃料電池セル2とセパレータ1とが交互に配置する。この配置の最外層にはセパレータ1が配置され、セパレータ1のさらに外側には集電板3が設けられる。集電板3は、各セパレータ1で回収された電気を集めて取り出すために設けられ、電極配線12が接続されている。絶縁シート4は、集電板3とエンドフランジ5との間に設けられ、集電板3からエンドフランジ5に電流が漏れるのを防止している。エンドフランジ5は、複数の燃料電池セル2をスタック状態に保持するためのケースである。

【0051】

エンドフランジ5には、水素ガス供給口6、冷却水供給口7、酸素ガス供給口8、水素ガス排出口9、冷却水排出口10および酸素ガス排出口11が形成されている。各供給口から供給されたガスおよび水の流体は、燃料電池セル2の積層方向に貫通する各往路を通り最外層のセパレータ1で折り返し、各復路を通して各排出口から排出される。

【0052】

往路および復路は、各セパレータ1で分岐しており、往路を流れる各流体は、セパレータ1によって形成された、燃料電池セル2の面方向に平行な流路を通して復路に流れ込む。水素ガスおよび酸素ガスは、燃料電池セル2で消費されるので、未反応ガスが復路を通して排出されることとなる。排出された未反応ガスは回収され、再度供給口から供給される。酸素ガス流路付近には酸素と水素との反応によって水が生成するので、排出された酸素ガスは水を含んでいる。排出された酸素ガスを再度供給するには水を除去する必要がある。

【0053】

燃料ガスである水素ガスおよび酸化剤ガスである酸素ガスは、それぞれ水素および酸素のみからなるガスである必要はなく、水素、酸素以外にも、接触する流路を劣化、変性させないガスであれば含んでいてもよい。たとえば、酸素ガスとして窒素を含む空気を用いてもよい。また、水素源としては水素ガスに限らずメタンガス、エチレンガス、天然ガスなどでもよく、エタノールなどでもよい。

【0054】

図2は、セパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。単位電池101とは、1つの燃料電池セル2と、この両側に配置された2つのセパレータ1とからなり、水素および酸素を供給することで電力を発生させることができる最小の構成である。

【0055】

電解質組立体である燃料電池セル2は、電解質媒体である高分子膜20と、高分子膜20の厚み方向表面に形成した触媒電極21とからなり、MEA (Membrane Electrode Assembly) とも呼ばれる。

【0056】

高分子膜20は、水素イオン（プロトン）を透過するプロトン導電性電解質膜であり、パーフルオロスルホン酸樹脂膜（たとえば、デュポン社製、商品名ナフィオン）がよく用いられる。

【0057】

触媒電極21は、高分子膜20の厚み方向表面に、プラチナ、ルテニウムなどの触媒金属を含むカーボン層として積層される。触媒電極21に水素ガス、酸素ガスが供給されると、触媒電極21と高分子膜20との界面で電気化学反応が生じて直流電力が発生する。

【0058】

高分子膜20は、厚みが約0.1mmであり、触媒電極21は含有する触媒金属などによっても変わるが、数μmの厚みで形成される。

【0059】

セパレータ1は、水素ガスおよび酸素ガスの流路を分離する分離部13と、外周部に設けられ、水素ガスおよび酸素ガスの漏出を防ぐシール部14とを有している。本実施形態では、触媒電極21は、高分子膜20の全面に形成されているのではなく、外周の幅1～20mm、望ましくは5～10mmにわたって高分子膜20が表面に露出している。セパレータ1の分離部13は、触媒電極21が形成されている領域に対向する領域に形成され、シール部は、高分子膜20が露出している領域に対向する領域に形成される。

【0060】

分離部13には、触媒電極21の形成面に平行で、互いに平行な複数の流路溝が厚み方向両面に形成されている。この流路溝は、ガスの流れ方向に垂直な断面が凹形状となっている。所定の間隔で設けられた分離ブロック15と触媒電極21とで囲まれた空間が水素ガス流路16および酸素ガス流路17となる。分離ブロック15は、水素ガスと酸素ガスが混合しないように水素ガス流路16と酸素ガス流路17とを隔てるとともに、触媒電極

21に接触し、高分子膜20と触媒電極21との界面で発生した直流電力は、直流電流として取り出される。取り出された直流電流は、他の分離ブロック15などを通して集電板3に収集される。

【0061】

互いに隣接する流路溝は、開放面が同じ向きとなるように形成されており、これに応じ、一方の面には水素ガス流路16を設定し、他方の面には酸素ガス流路17を設定する。すなわち、同一の触媒電極21には同一のガスが接触するようにガス流路を設定する。さらに、1つの単位電池101を構成する2つのセパレータ1は、図2に示すように、流路溝の開放部が、燃料電池セル2を挟んで対向するように配置される。すなわち、2つのセパレータ1は、燃料電池セル2の中心を対称面として面対称の関係となるように配置される。ただし、ガス流路の設定は、面対称の関係ではなく、燃料電池セル2を挟んで対向する流路溝が、異なるガスのガス流路を形成するように設定する。たとえば、図2に示すように、燃料電池セル2を挟んで対向するガス流路は、一方が水素ガス流路16であり、もう一方が酸素ガス流路17である。

【0062】

以上のようにセパレータ1を配置し、ガス流路を設定することで、電力を発生させることができる。

【0063】

なお、流路溝と触媒電極21とによって形成された流路には、水素ガスおよび酸素ガスに限らず、冷却水を流してもよい。冷却水を流す場合は、燃料電池セル2を挟んで対向する流路溝のいずれにも流すことが好ましい。

【0064】

セパレータ1の芯材として、平板状の金属薄板を用いる。たとえば、鉄、アルミニウム、チタンなどの金属薄板、特にステンレス（たとえばSUS304など）鋼板、SPCC（一般用冷間圧延鋼板）、耐食性鋼板が好ましい。ステンレス鋼板については、表面処理されたものを使用することができる。たとえば、表面を酸洗処理、電解エッチング処理したもの、導電性介在物を含むもの、BA皮膜を形成したもの、イオンプレATING加工により導電性化合物をコーティングしたものなどが使用できる。また、結晶組織を超微細化した高耐食性ステンレス鋼板なども使用できる。

【0065】

シール部14には、触媒電極21の形成面に平行に延びるシール突部が形成される。このシール突部は、ガスの流れ方向に垂直な断面が逆U形状または逆V形状となっている。セパレータ1の芯材を金属薄板とすることで、シール突部の頂部18は、ばね力によって、露出した高分子膜20に圧接される。この圧接位置でシールされ、水素ガスおよび酸素ガスの漏出を防ぐことができる。また、シール突部を逆U形状または逆V形状とすることで、頂部18の膜接触面積を小さくし、Oリングと同様の高圧シールを実現している。

【0066】

図3は、第1の実施形態であるセパレータ1の分離部13の要部拡大図である。芯材である金属薄板30の両面に接着層31を介して樹脂層32を形成し、分離部13の樹脂層32には互いに平行な溝が設けられている。この樹脂層32に設けられた溝が、水素ガス流路16および酸素ガス流路17となる。樹脂層32には、ゴム（エラストマー）または合成樹脂を用いることができる。

【0067】

分離部13では、樹脂層32が触媒電極21に接触して、高分子膜20と触媒電極21との界面で発生した直流電力を直流電流として取り出し、金属薄板30を通して集電板に収集される。

【0068】

接着層31は、金属薄板30表面に対してトリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるド

ーピング処理されたコーティングを行うことにより、金属表面に拡散層として形成される。金属表面に拡散したトリアジンチオール類、ポリアニリン類は、導電性を示すので、樹脂層 32 との導電性を確保し、発生した直流電力を直流電流として取り出すことができる。

【0069】

本発明では、従来のプレス加工ではなく、金属薄板表面に導電性グリーンシートを積層し、スタンプによって導電性グリーンシートに凹凸を成型して流路溝が設けられた樹脂層 32 を形成する。樹脂層 32 は、導電性を有することが必要であるので、導電性フィラーを含むゴムまたは合成樹脂を用いることができ、特にゴムとしては、ポリイソブチレンなどが好ましく、合成樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などが好ましく、エポキシ樹脂とアクリル樹脂とを組み合わせた相互侵入高分子網目（Interpenetrating Polymer Network、略称「IPN」）構造の樹脂がさらに好ましい。また、樹脂層 32 は、導電性グリーンシートとして形成され、スタンプによって流路成型可能である必要がある。まず、硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーからなるバインダと、金属化合物または炭素系材料からなる導電性フィラーとを含む組成物を調製し、導電性グリーンシートを形成する。この導電性グリーンシートを金属薄板表面に積層したのち、所定の転写パターンが設けられたスタンプ（金型）で導電性グリーンシートに凹凸を成型して樹脂層 32 を形成する。

【0070】

図 4 は、第 1 の実施形態のシール部 14 の要部拡大図である。シール部 14 では、金属薄板 30 が高分子膜 20 に接触してシールしている。シール部 14 は、プレス加工によって形成される。

【0071】

シール突部の頂部 18 を、ばね力によって高分子膜 20 に圧接するには、高分子膜 20 と接触しない状態、すなわち P E F C 1 を組み立てる前の状態のセパレータ 1 において、シール突部の頂部 18 の位置が、P E F C 1 が組み立てられ、高分子膜 20 と接触する位置よりさらに高分子膜 20 側となるように予めシール部 14 を形成する。具体的には、図 5（a）に示すように、P E F C 1 が組み立てられた状態では、シール突部の頂部 18 の位置は、触媒電極 21 との仮想接触面 A を基準とすると、触媒電極 21 との接触面と頂部 18 との距離が触媒電極 21 の厚み t_1 となるような位置になる。したがって、P E F C 1 が組み立てられる以前の状態では、図 5（b）に示すように、シール突部の頂部 18 の位置は、触媒電極 21 との接触面との距離が t_1 より大きな t_2 となるように形成すればよい。分離部 13 とシール突部との接続部分がばねとして働くので、組み立て時に頂部 18 が高分子膜に圧接する際の圧力は、このばね力と接触面積によって決まる。ばね力は、フックの法則に従い、ばね定数（弾性定数）に変位量を掛けたものとなる。セパレータ 1 においては、ばね定数は、セパレータ 1 の材質およびシール部 14 の形状とで決まる。変位量は、 $\Delta t = t_2 - t_1$ である。したがって、材質と形状とを予め決定し、ばね定数を決定した状態で、加工時に t_2 を変えることで、シール圧力を容易に調整することができる。最適なシール圧力を実現するために、材質および形状を変更してもよいことは言うまでもない。

【0072】

前述のように、燃料電池セル 2 を挟む 2 つのセパレータ 1 は、面对称の関係となるように配置されるので、シール突部の頂部 18 による圧接位置も、燃料電池セル 2 の中心を対称面として面对称の関係となる。頂部 18 の圧接位置が対向する位置となることで、シール性が向上する。

【0073】

図 6 は、本発明の実施の一形態であるセパレータの製造方法を示す製造工程図である。

本製造工程は、基板処理工程、組成物調製工程、積層工程、成型工程、成型層硬化工程およびシール部形成工程を含む。

【0074】

スタンパを用いた成型によって、図2に示したような分離ブロック形状を実現するためには、成型された樹脂層の厚みがおよそ $300\mu\text{m}$ ～ $700\mu\text{m}$ となるような厚膜を形成必要がある。また、樹脂層32が導電性を有するために導電性フィラーを多量に含む必要がある。

【0075】

厚膜の必要性から、高粘度の組成物を用いなければならない。したがって、要求される電気特性および構造特性を実現するためには、導電性グリーンシートを形成するための組成物が重要となる。

【0076】

ステップS1の基板処理工程では、基板としてステンレス鋼板などの金属薄板30を用いる場合に、被覆層31との導電性を確保するために、金属薄板30の表面をエッチングなどによって不動態膜を除去し、接着層31を形成する。詳細には、所定の外形および厚み方向のガス経路を得るために、型抜き加工を行い、型抜き加工が施された金属薄板の表面に、トリアジンチオール類に代表される導電性カップリング剤によるコーティング、ポリアニリン類に代表される導電性ポリマーによるドーピング処理されたコーティングを行う。

【0077】

また、ステップS2の組成物調製工程では、後工程の積層工程で用いる導電性グリーンシート用組成物（以下では単に「導電性組成物」と呼ぶ）を調製する。

【0078】

低コスト生産を実現するためには、原材料のみならず、加工工程が量産性に富むものであることが望ましい。したがって、導電性組成物としては、液状で反応性を有するバインダに多量の導電性フィラーを配合し、硬化を促進するための重合触媒および他の添加剤を含むことが望ましい。

【0079】

バインダとしては、樹脂層32が、ゴムまたは合成樹脂からなることから、これらを実現するための硬化性モノマー、硬化性オリゴマーまたは硬化性プリポリマーを用いればよい。特に、後工程の成型層硬化工程では、光硬化および熱硬化を組み合わせる硬化を行うので、光硬化性モノマー、光硬化性オリゴマーまたは光硬化性プリポリマーを用いることが好ましい。たとえば、アクリル系モノマーまたはオリゴマー、エポキシ系モノマーまたはオリゴマー、ポリイソブチレンオリゴマーなどを用いることができる。アクリル系モノマーまたはオリゴマーとしては、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびイソポロニアルアクリレートなどが好ましい。

【0080】

導電性フィラーとしては、金属化合物または炭素系材料を用いることができる。金属化合物としては、炭化ストロンチウム、窒化ストロンチウムおよび酸化セシウムなどが好ましい。炭素系材料としては、粉末状材料と、繊維状材料とがある。粉末状材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛およびカーボンブラックなどが好ましく、繊維状材料としては、炭素繊維、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバーなどが好ましい。

【0081】

光硬化反応には、アクリル系のラジカル重合反応と、エポキシ系のカチオン重合反応とがあり、特に樹脂層32として、エポキシ樹脂とアクリル樹脂とからなるIPN構造樹脂を用いる場合は、導電性組成物にカチオン重合開始剤およびラジカル重合開始剤を添加する。

他の添加剤としては、粘度低下剤などを用いることができる。

【0082】

導電性組成物を構成する上記物質についてさらに具体的に例示する。

親油性アクリル系モノマーの例としては、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、トリプロモ（メタ）アクリル酸ベンジル、トリプロモ（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アク

リル酸ビフェニルエトキシ、(メタ) アクリル酸ビフェニルエポキシ、(メタ) アクリル酸ナフチルエトキシ、(メタ) アクリル酸フルオレンエポキシ、ジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールA、テトラブロモジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールA、エトキシ変性ジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールA、テトラブロモエトキシ変性ジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールA、ジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールAエポキシ、エトキシ変性ジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールAエポキシ、テトラブロモジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールAエポキシ、テトラブロモエトキシ変性ジ(メタ) アクリル酸ビスフェノールAエポキシなどが挙げられる。

【0083】

親水性アクリル系モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メタアクロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ) アクリレートなどのエチレングリコール系の(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート等のグリセリン(メタ) アクリレートエステル類、ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート等のジオール類の(メタ) アクリル酸エステル、ネオペンチルジ(メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0084】

エポキシ樹脂には、芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂があり、芳香族エポキシ樹脂として、少なくとも1個の芳香核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、たとえばビスフェノールAやビスフェノールFまたはそのアルキレンオキサイド付加体と、エピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。また、脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテルまたは、シクロヘキセン、シクロペンテン環含有化合物を、過酸化水素、過酸などの適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド、またはシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。

【0085】

脂環族エポキシ樹脂のモノマー例としては、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

【0086】

脂肪族エポキシ樹脂のモノマー例としては、脂肪族多価アルコール、またはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリ

コール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン糖などが挙げられる。

【0087】

さらに、エポキシ樹脂以外のカチオン重合反応性物質の例としては、トリメチレンオキシド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタン、などのオキセタン化合物；テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフランのようなオキソラン化合物；トリオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,6-トリオキサンシクロオクタンのような環状アセタール化合物； β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクTONのような環状ラクTON化合物；エチレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンのようなチイラン化合物；1,3-プロピンスルフィド、3,3-ジメチルチエタンのようなチエタン化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、3,4-ジヒドロピラン-2-メチル（3,4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレート）、トリエチレングリコールジビニルエーテルのようなビニルエーテル化合物；エポキシ化合物とラクTONとの反応によって得られるスピロオルソエステル化合物；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンのようなエチレン性不飽和化合物及び上記化合物の誘導体などが挙げられる。

【0088】

カチオン重合開始剤の例としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、セレニウム塩、ピリジニウム塩、フェロセニウム塩、フォスフォニウム塩、チラピリニウム塩などが挙げられるが、熱的に比較的安定である芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩などのオニウム塩重合開始剤が好ましい。なお、オニウム塩重合開始剤を活性化させるためには、紫外線・可視光の照射が好ましい。芳香族ヨードニウム塩および芳香族スルフォニウム塩などのオニウム塩重合開始剤を使用する場合、アニオンとしては BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ などが挙げられる。

【0089】

カチオン重合開始剤の市販品としては、たとえば、サイラキュアUVI-6974（ビス[4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートとジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートの混合物）、サイラキュアUVI-6990（UVI-6974のヘキサフルオロホスフェート）（以上、ユニオンカーバイド製）や、アデカオプトマーSP-151、アデカオプトマーSP-170（ビス[4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエチル）フェニル）スルホニオ）フェニル]スルフィド）、アデカオプトマーSP-150（アデカオプトマーSP-170のヘキサフルオロホスフェート）、アデカオプトマーSP-171（以上、旭電化製）や、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103（4-ヒドロキシナフチル）-ジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）、TPS-102（トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート）、TPS-103（トリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート）、MDS-103（4-メトキシフェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート）、MPI-103（4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート）、BBI-101（ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート）、BBI-103（ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート）（以下、みどり化学製）や、Irgacure 261（ η^5 -2,4-シクロペンタジエン-1-イル）[(1,2,3,4,5,6- η)-(1-メチルエチル)ベンゼン]-鉄(1+)ヘキサフルオロホスフェート(1-)（チバガイギー製）や、C

D-1010, CD-1011, CD-1012 (4-(2-ヒドロキシテトラデカニルオキシ)ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート) (以上、サートマー製) や、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064 (以上、日本曹達製) や、Degacure K126 (ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェート) (テグッサ製) や、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074 ((トリクミル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート) (Rhodia製) などが挙げられる。

【0090】

ラジカル重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントンなどのチオキサントン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル類、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンなどのベンジルジメチルケタール類、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどの α -ヒドロキシアシルフェノン類、カンファーキノンなどの α -ジカルボニル化合物などが挙げられる。ラジカル重合開始剤は、光硬化性組成物100質量部に対して、0.1~20質量部使用することが好ましい。

【0091】

これらのバインダ、導電性フィラーおよび重合開始剤を混合し、導電性組成物を得る。なお、バインダ、導電性フィラーおよび重合開始剤は、まずバインダと重合開始剤とを均質に混合したのち、導電性フィラーを加えて混合することが望ましい。バインダ、導電性フィラーおよび重合開始剤を単純に混合すると、重合開始剤が導電性フィラーの表面に付着してしまい、均質な混合が行えなくなる場合があるため、導電性組成物を調製する際は、上記のような順序で混合することが望ましい。

【0092】

ステップS3の積層工程としては、次のような2種類の工程が考えられ、製造条件によって適宜選択することができる。

【0093】

第1の工程は、組成物調製工程で調整された導電性組成物を押し出し成型によって、基板処理工程で処理された金属薄板30に直接導電性グリーンシートを積層する工程である。

【0094】

第2の工程は、組成物調製工程で調整された導電性組成物を押し出し成型によって、予め離型性に優れた樹脂フィルム上に導電性グリーンシートを作製し、作製された導電性グリーンシートを基板処理工程で処理された金属薄板30に積層する工程である。

【0095】

上記のように、導電性組成物は揮発成分が含有されない堅練り型の組成物であるため、導電性グリーンシートを形成するためには、押出し機(エクストルーダー)を用いた押出し成型が望ましい。押出し機としては、たとえばスパイラルスクリュウ型押出し機、モーノポンプ型押出し機などが挙げられる。

【0096】

ステップS4の成型工程では、スタンプによって、積層された導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成する。成型層は、樹脂層として硬化させる前の状態の層であり、流路溝が形成され、目的とする樹脂層32とはほぼ同形状に形成される。

【0097】

導電性グリーンシートに対して、スタンプ(金型)を圧接し、スタンプに形成された凹凸パターンを転写する。スタンプとしては、平面版であってもよいし、緩やかに湾曲したものであってもよい。また、スタンプは、導電性グリーンシートの賦型のための金型であるので、金属シートなどのプレス用金型と同等もしくはそれ以下の機械的強度を有してい

でもよい。たとえば、試作など少量生産時にはアルミ合金製のもの、大量生産時にはS S鋼材（一般構造用圧延鋼材）製のものが使用できる。

【0098】

導電性グリーンシートは、非粘着性であるが、スタンプ圧接時に表面の粘着性が増加し、離型時に導電性グリーンシート表面が粗化してしまうおそれがある。したがって、スタンプの導電性グリーンシートとの接触部は、離型性を向上させるために非粘着化加工されていることが望ましい。非粘着化加工としては、たとえばクロムメッキの微小クラック中にテフロン（登録商標）粒子を付着させる加工、DLC（Diamond Like Carbon）膜を形成する加工、窒化チタン、炭化チタン、炭窒化チタン、酸化チタン、窒化アルミニウムチタン、窒化クロムなどのセラミックス膜を形成する加工、プラズマソースイオン注入による硬質皮膜を形成する加工、放電による表面を硬質化する加工などが挙げられる。特に、本発明の導電性グリーンシートに対しては、窒化クロム膜を表面に形成することが望ましい。

【0099】

ステップS5の成型層硬化工程では、流路が設けられた成型層を、光硬化処理と熱硬化処理とを組み合わせる。まず光硬化処理によって、成型層の表層部分を硬化させ、熱硬化処理によって成型層全体を硬化させる。

【0100】

成型層は、多量の導電性フィラーを含むため、光硬化処理だけでは、照射した光が印刷インク層内の到達深度までしか硬化しない。また、熱硬化処理では、スタンプ成型された流路が熱だれによって変形してしまう。したがって、予め光照射によって、成型層の表層部分を硬化させ、加熱によって層全体を硬化させるのが効果的である。

【0101】

光硬化では、照射光として紫外線を使用すると、波長が短いために硬化させるためのエネルギーは大きい、到達深度が浅く、本発明のような厚膜の硬化には適さない。したがって、可視光から近赤外光程度の波長を有する光を照射するのが望ましい。また、ラジカル重合反応とカチオン重合反応とを組み合わせ、簡単な操作で短時間に硬化させることが望ましい。

熱硬化では、加熱炉による加熱、電磁波照射による電磁波加熱が望ましい。

【0102】

基板処理工程、積層工程および成型層硬化工程では、金属薄板はロール状で供給してもよいし、予めセパレータの外寸大に切断されたピース状で供給してもよい。

【0103】

ステップS6のシール部形成工程では、プレス加工によって、被覆基板のシール部14に相当する領域にシール突部を形成する。図5に示したように、PEFC組み立て時にばね力によってシール突部が高分子膜20に圧接するようにシール突部の形状を決定し、プレス加工によって決定した形状のシール突部を形成する。被覆基板がロール状で供給される場合は、シール部形成工程において、1回のプレスでシール突部を形成するとともに、セパレータの外寸大に打ち抜いてセパレータ1を得る。また、シール突部の形成と、外寸打ち抜きとを連続する2回のプレスで行ってもよい。

【0104】

以上のようにして得られたセパレータ1は、組立工程において、燃料電池セル2と交互に積層され、さらに集電板3、絶縁シート4、エンドフランジ5および電極配線12を加えて、図1に示したような構成のPEFC100として組み立てられる。

【0105】

以上のように、積層した導電性グリーンシートにスタンプ成型によって樹脂層32に流露を形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータの生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。

また、樹脂層32と金属薄板30との間に被覆層を設けた構成としてもよい。

【0106】

図7は、被覆層33を設けたときの分離部13の要部拡大図であり、図8は、被覆層33を設けたときのシール部14の要部拡大図である。分離部13において、被覆層33によって金属薄板30の表面を被覆することで、水素ガスおよび酸素ガスならびに冷却水による腐食などの表面変化を効果的に防止することができる。

【0107】

被覆層33も樹脂層32と同様に導電性を有することが必要であるので、ゴムとしては、たとえば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴムおよびエチレン-プロピレンゴムなどの汎用ゴム、耐ガス透過性および耐熱性を有するエピクロロヒドリンゴムなどの特殊ゴムに導電性フィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐熱性、耐酸性に優れたアリル系付加重合型ポリイソブチレンにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

【0108】

また、合成樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、含フッ素樹脂などに導電性フィラーを添加して導電性を付与したものを使用することができる。特に、耐腐食性に優れた含フッ素樹脂が好ましく、たとえば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、FEP（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、EPE（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ETFE（テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、ECTFE（クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVF（ポリビニルフルオライド）、THV（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体）、VDF-HFP（フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）、TFE-P（フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体）などにカーボンフィラーを添加したものが好ましい。

【0109】

またシール部14において、弾性体である被覆層33で被覆すると、ばね力によって頂部18が圧接されることにより接触部分が変形し、高分子膜20表面との間に隙間が生じないのでシール性がさらに向上する。

【0110】

なお、製造工程においては、ステップS1の基板処理工程で、接着層31を形成したのち、被覆層33の形成を行う。加熱による被覆層33の加硫処理は、基板処理工程で行ってもよいし、後述の成型層硬化工程で、樹脂層32の硬化と同時に進めてもよい。

さらに、セパレータ1は、樹脂層32の表面に高導電層を設けた構成としてもよい。

【0111】

図9は、高導電層34を設けたときの分離部13の要部拡大図である。樹脂層32表面の触媒電極21と接触する領域にのみ高導電層34を形成する。

【0112】

樹脂層32と触媒電極21との接触抵抗が高く電力の回収率が十分に得られないような場合、樹脂層32の表面に高導電層34を形成することで、触媒電極21との接触抵抗を低下させて回収率を向上させることができる。高導電層34には、バインダ樹脂と炭素との混合物（以下では「カーボン・樹脂コンパウンド」と呼ぶ。）を使用するのが好ましい。高導電層34は、炭素によって高導電性を実現し、バインダ樹脂によってガス透過性を低減させている。カーボン・樹脂コンパウンドの炭素含有量が増加するほど高導電層34の電気抵抗は低くなるが、バインダ樹脂の含有量が減少するので、ガスの透過性が高くなってしまふ。電気抵抗とガス透過性のバランスからカーボン樹脂コンパウンドの樹脂含有率は、20～30%の範囲が好ましい。含有する炭素としては、人造黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレンなどを使用し、特に人造黒鉛を使用することが好ましい。バインダ樹脂としては、ポリイソブチレンゴムなどを使用することが好ましい。

【0113】

また、高導電層 34 は、樹脂層 32 表面の触媒電極 21 と接触する領域にのみ混合物を塗布すればよい。高導電層 34 による接触抵抗の低下は、樹脂層 32 と触媒電極 21 との接触領域にのみ高導電層 34 を形成すれば十分な効果が得られる。したがって、高導電層 34 の形成領域を減少させ、少量のカーボン・樹脂コンパウンドで効果的に接触抵抗を低下させることができる。

【0114】

製造工程においては、成型層硬化工程中または成型層硬化工程後に、高導電層形成工程を行う。高導電層形成工程では、樹脂層 32 の表面に、カーボン・樹脂コンパウンドを所定の厚みで塗布する。成型層硬化工程では、樹脂層 32 に対して光硬化処理を行うため、成型層硬化工程前にカーボン・樹脂コンパウンドを塗布してしまうと樹脂層 32 の硬化が困難となる。したがって、成型層硬化工程中に行う場合は、光硬化処理を行った後、熱硬化処理を行う前に行えばよい。

【0115】

また、高導電層 34 としては、薄膜層であっても十分に効果が得られることから、成型工程後の印刷インク層がウェット状態のときに、カーボン粒子のアルコール分散液をスプレーによって数 μm の厚みとなるように吹きつけ、その後、乾燥固化させることで簡単な工程で形成することもできる。

【0116】

以上のように、セパレータ 1 では、分離部 13 にガス流路を設けるための樹脂層 32 は、スタンプ成型によって導電性グリーンシートに流路を形成することで、従来のプレス加工に比べ、寸法精度が高く、反りおよび歪みも生じない。したがって、セパレータ 1 の生産性を向上し、高い歩留まりを実現することができる。さらに、形成する流路パターン設計自由度が大きく向上する。たとえばプレス加工の場合、パターンが表裏一体で形成されるとともに直線形状のパターンが多くなるためパターン設計が制限されてしまうが、スタンプ成型によればセパレータ 1 のそれぞれの面に全く異なるパターンを形成することが可能であり、曲線形状および孔形状のパターン形成も可能となる。また、シール部 14 は、プレス加工によって形成され、簡単な加工で高いシール性を実現することができる。

【0117】

さらに、分離部 13 に高導電層 34 を設けることで、触媒電極 21 とセパレータ 1 との接触抵抗を大幅に低下させることができるので、電力の回収率をさらに向上することができる。

【0118】

図 10 は、他のセパレータ 1 を含む単位電池 101 の水平断面図である。図に示すように、単位電池 101 の一方のセパレータ 1 において、シール突部が、高分子膜 20 と面接触するように、シール突部の断面を台形状としてもよい。また、図 11 に示すように、単位電池 101 の両方のセパレータ 1 において、シール突部が、高分子膜 20 と面接触するように、シール突部の断面を台形状としてもよい。

【0119】

なお、上記の説明では、セパレータ 1 の芯材として金属薄板を用いているが、高導電性炭素繊維強化樹脂 (CFRP) など高導電性かつ高強度の樹脂を用いてもよい。

下記の実施例 1～3 に示す条件でセパレータ 1 を作製した。

【0120】

スタンプとしては、アルミ合金製で、離型性を向上させるために表面に窒化クロム膜を形成したものを実施例 1～3 で共用した。

【実施例】

【0121】

(実施例 1)

実施例 1 では、樹脂層 32 をアクリル／エポキシの IPN 構造樹脂で形成した。

・導電性組成物

バインダ: アクリレートオリゴマー (ヘキサンジオールジアクリレート、UCBケミカル社製、品名HDDA) 70重量部、エポキシオリゴマー (エポキシ化大豆油、CPHALL社製、品名パラプレックス G-62) 30重量部

導電性フィラー: 球状黒鉛 (日本黒鉛工業製) 300重量部、導電性カーボンブラック (東海カーボン製、品名#5500) 150重量部、鱗状黒鉛 (中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ) 300重量部

重合触媒: ヒドロキシフェニルケトン (チバ社製、品名Daro cure 1173) 1.5重量部、トリアリルサルフォニウム6フッ化リン (ダウケミカル社製、品名Cyracure UVI-6990) 1.0重量部

・硬化条件

光硬化: メタルハライドランプを用いて、 $600\text{ mW}/\text{cm}^2$ で5秒間照射

熱硬化: 80°C ~ 100°C で30分間

【0122】

(実施例2)

実施例2では、樹脂層32をビニルエステル (エポキシアクリレート) で形成した。

・導電性組成物

バインダ: アクリレートオリゴマー (ビスフェノールAジアクリレート、昭和高分子製、品名リポキシSP1507) 100重量部

導電性フィラー: 球状黒鉛 (日本黒鉛工業製) 300重量部、導電性カーボンブラック (東海カーボン製、品名#5500) 150重量部、鱗状黒鉛 (中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ) 300重量部

重合触媒: 色素・ボレート2光子型 (P II型) 光重合開始剤 α -ジケトン 3重量部、三級アミン 0.5重量部

・硬化条件

光硬化: キセノンランプを用いて $600\text{ mW}/\text{cm}^2$ で10秒間照射

熱硬化: 80°C ~ 100°C で30分間

【0123】

(実施例3)

実施例3では、樹脂層32をアクリル/エポキシのIPN構造樹脂で形成した。

・導電性組成物

バインダ: アクリレートオリゴマー (ビスフェノールAジアクリレート、昭和高分子製、品名リポキシSP1507) 50重量部、エポキシオリゴマー (ビス環状脂肪族ジエポキシ、チバ社製、品名アラルダイトGY-179)

導電性フィラー: 球状黒鉛 (日本黒鉛工業製) 300重量部、導電性カーボンブラック (東海カーボン製、品名#5500) 150重量部、鱗状黒鉛 (中越黒鉛工業所製、品名BFシリーズ) 300重量部

重合触媒: ビスアシルフォスフィンオキシド (チバ社製、品名Irgacure819) 1.3重量部、トリアリルサルフォニウム6フッ化リン (ダウケミカル社製、品名Cyracure UVI-6990) 1.5重量部

・硬化条件

光硬化: メタルハライドランプを用いて $800\text{ mW}/\text{cm}^2$ で3秒間照射

熱硬化: 80°C ~ 100°C で10分間

各実施例の機械特性および電気特性を表1に示す。

【0124】

【表 1】

	固有体積抵抗値 [$m\Omega \cdot cm$]	接触抵抗値 [$m\Omega \cdot cm^2$]	硬度 [ショアD]	層厚み [μm]
実施例 1	23	8	56	400
実施例 2	17	11	79	400
実施例 3	19	10	65	400

【0125】

なお、接触抵抗値は、樹脂層印刷工程後の印刷インク層がウェット状態のときに、導電性カーボンプラック（東海カーボン製、品名#5500）のエチルアルコール分散液をスプレーにより、乾燥膜厚が2～3 μm の厚みとなるように吹きつけ、その後硬化させることで高導電層を形成したものをを用いて測定した。

【0126】

（特性評価方法）

固有体積抵抗値：4探針法（JIS K7194）準拠

接触抵抗値：電気抵抗計（オームメータ）

硬度：微小硬度計による測定値を[ショアD]に換算

【0127】

実施例1～3によって製造したセパレータは、未硬化部もなく均質であり、スタンパからの転写性も良好であった。また、表1に示すように、セパレータとして十分に機能する機械特性および電気特性が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0128】

【図1】固体高分子型燃料電池（PEFC）100を展開した状態で模式的に示した斜視図である。

【図2】セパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。

【図3】セパレータ1の分離部13の要部拡大図である。

【図4】セパレータ1のシール部14の要部拡大図である。

【図5】ばね力が発生するためのシール部14の形状を説明する図である。

【図6】本発明の実施の一形態であるセパレータの製造方法を示す製造工程図である。

【図7】被覆層33を設けたときの分離部13の要部拡大図である。

【図8】被覆層33を設けたときのシール部14の要部拡大図である。

【図9】高導電層34を設けたときの分離部13の要部拡大図である。

【図10】他のセパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。

【図11】他のセパレータ1を含む単位電池101の水平断面図である。

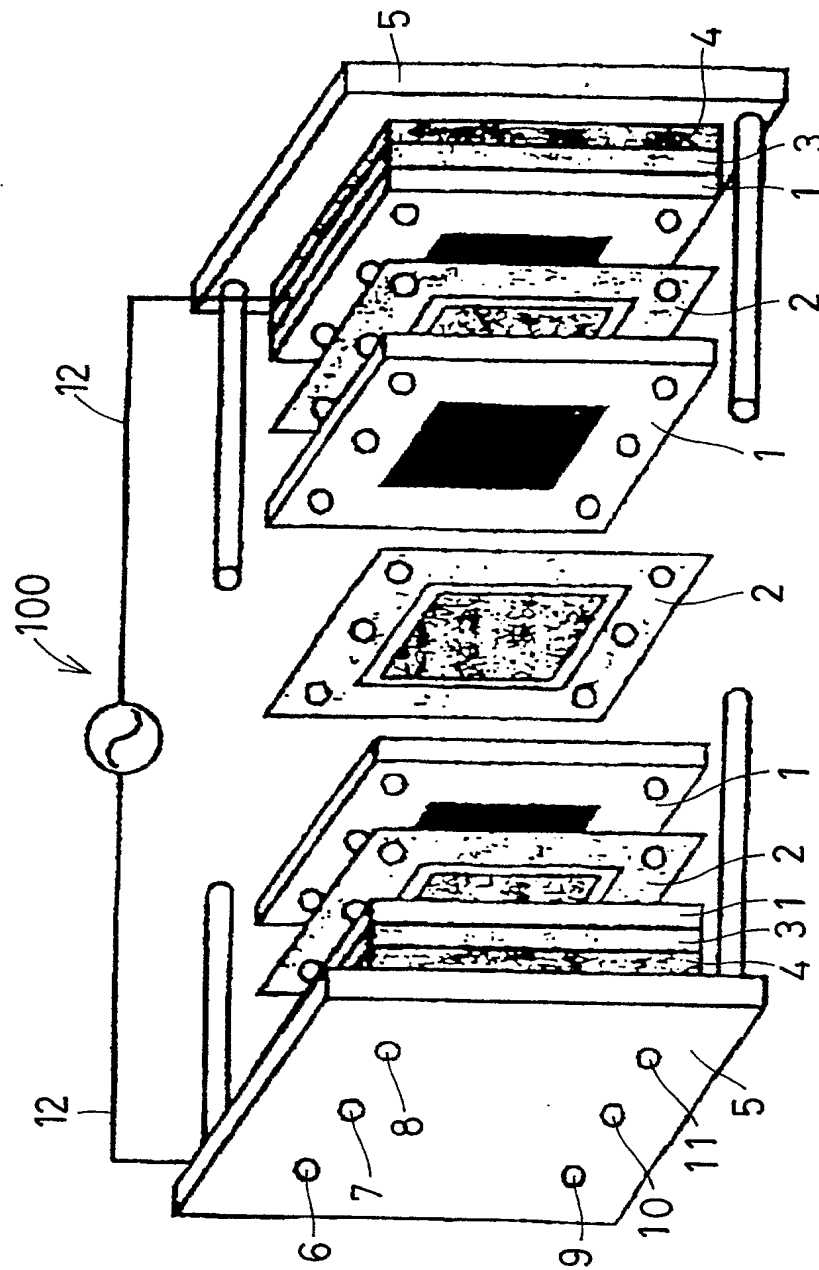
【符号の説明】

【0129】

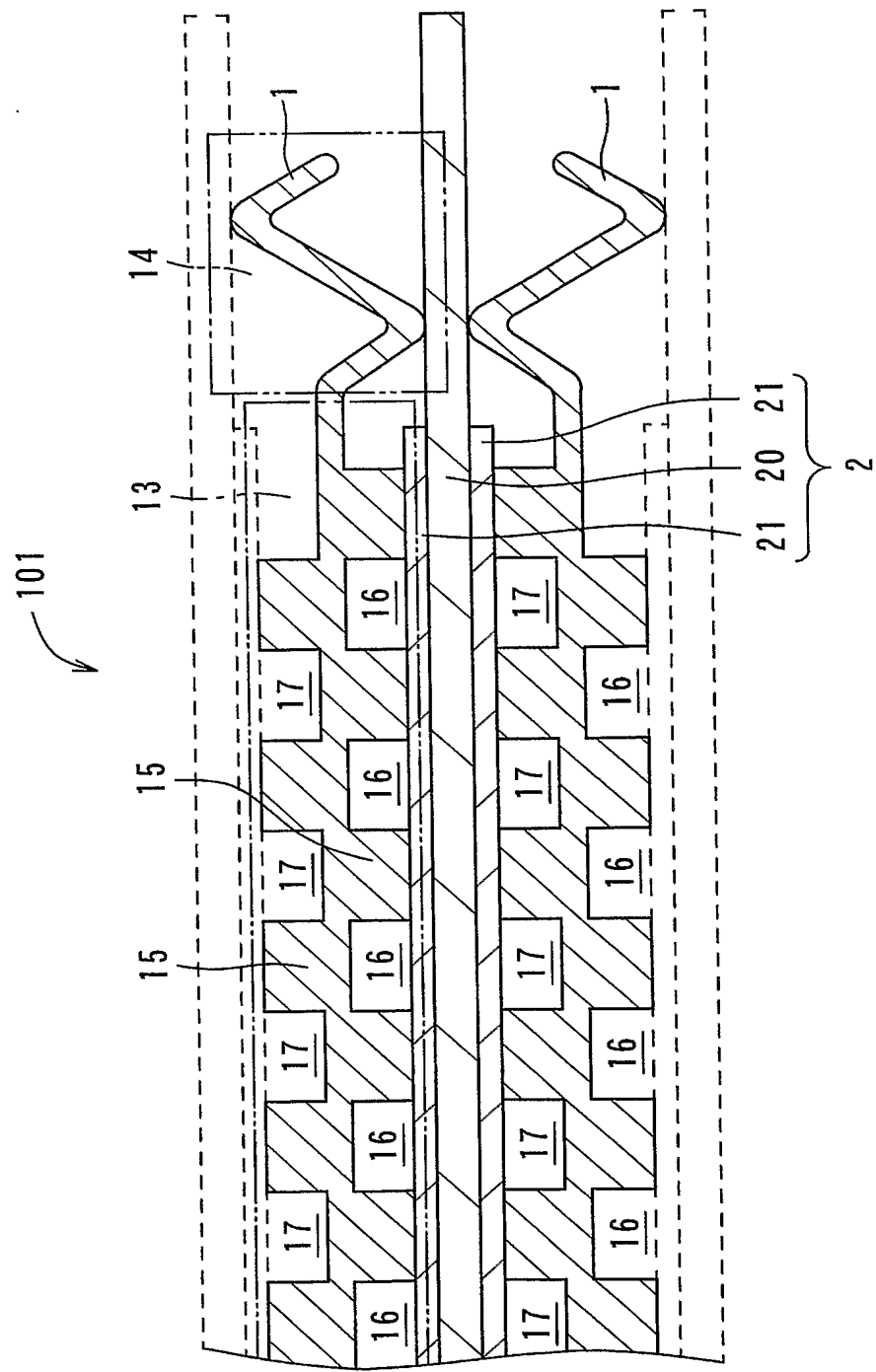
- 1 セパレータ
- 2 燃料電池セル
- 3 集電板
- 4 絶縁シート
- 5 エンドフランジ
- 6 水素ガス供給口
- 7 冷却水供給口
- 8 酸素ガス供給口
- 9 水素ガス排出口
- 10 冷却水排出口
- 11 酸素ガス排出口

- 1 2 電極配線
- 1 3 分離部
- 1 4 シール部
- 1 5 分離ブロック
- 1 6 水素ガス流路
- 1 7 酸素ガス流路
- 1 8 底部
- 2 0 高分子膜
- 2 1 触媒電極
- 3 0 金属薄板
- 3 1 接着層
- 3 2 樹脂層
- 3 3 被覆層
- 3 4 高導電層
- 1 0 0 固体高分子型燃料電池 (P E F C)
- 1 0 1 単位電池

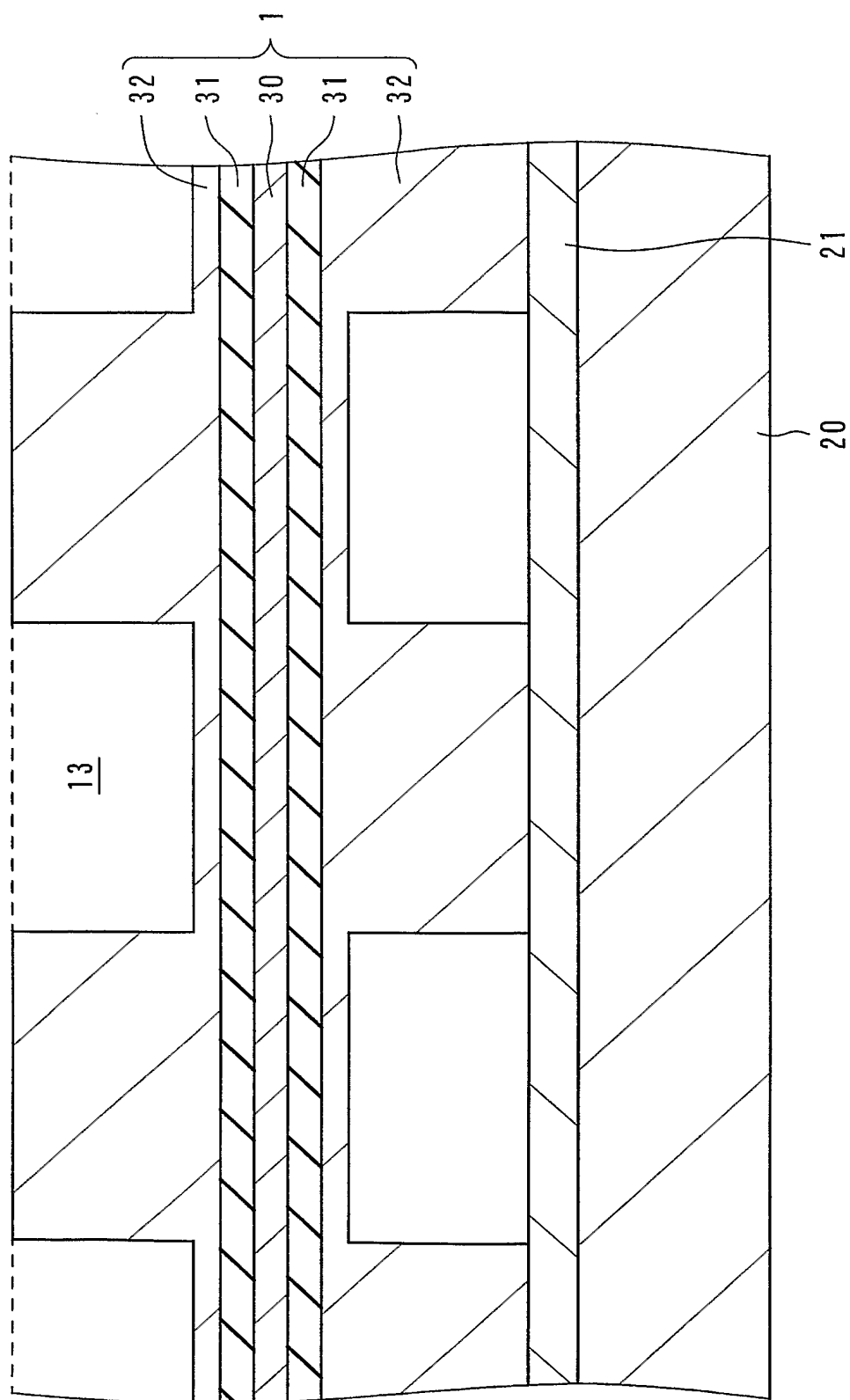
【書類名】 図面
【図 1】



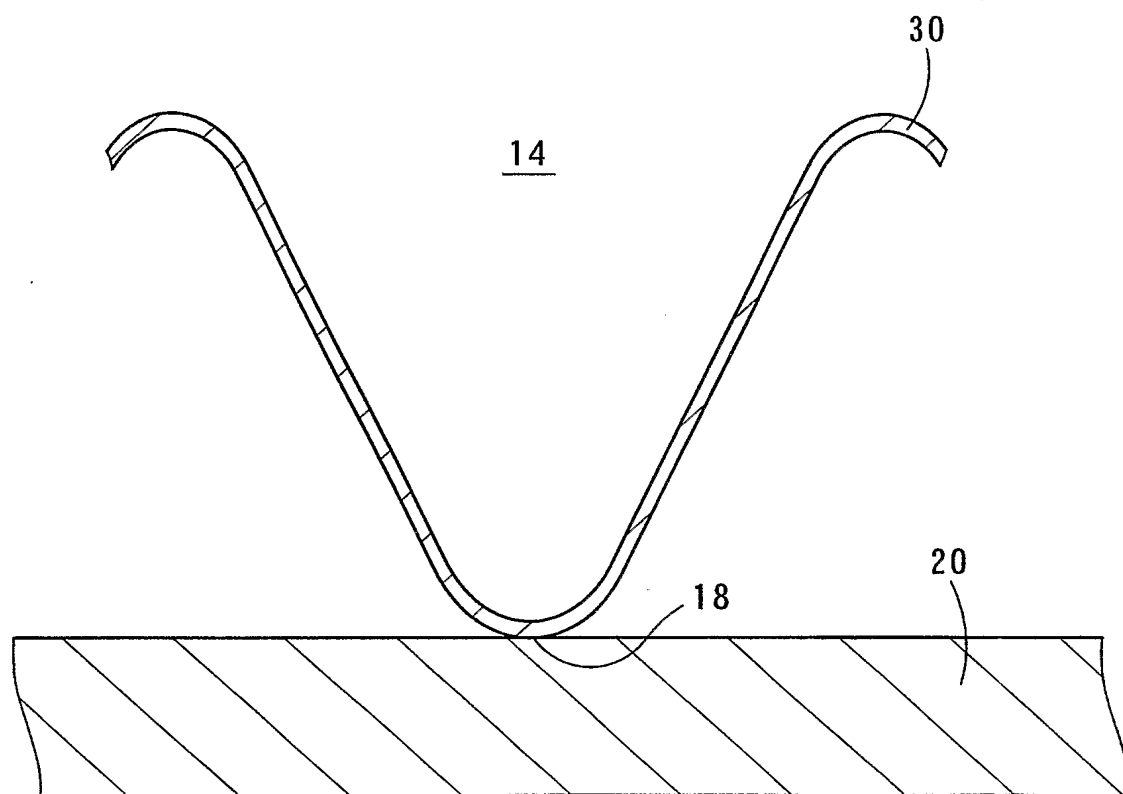
【図 2】



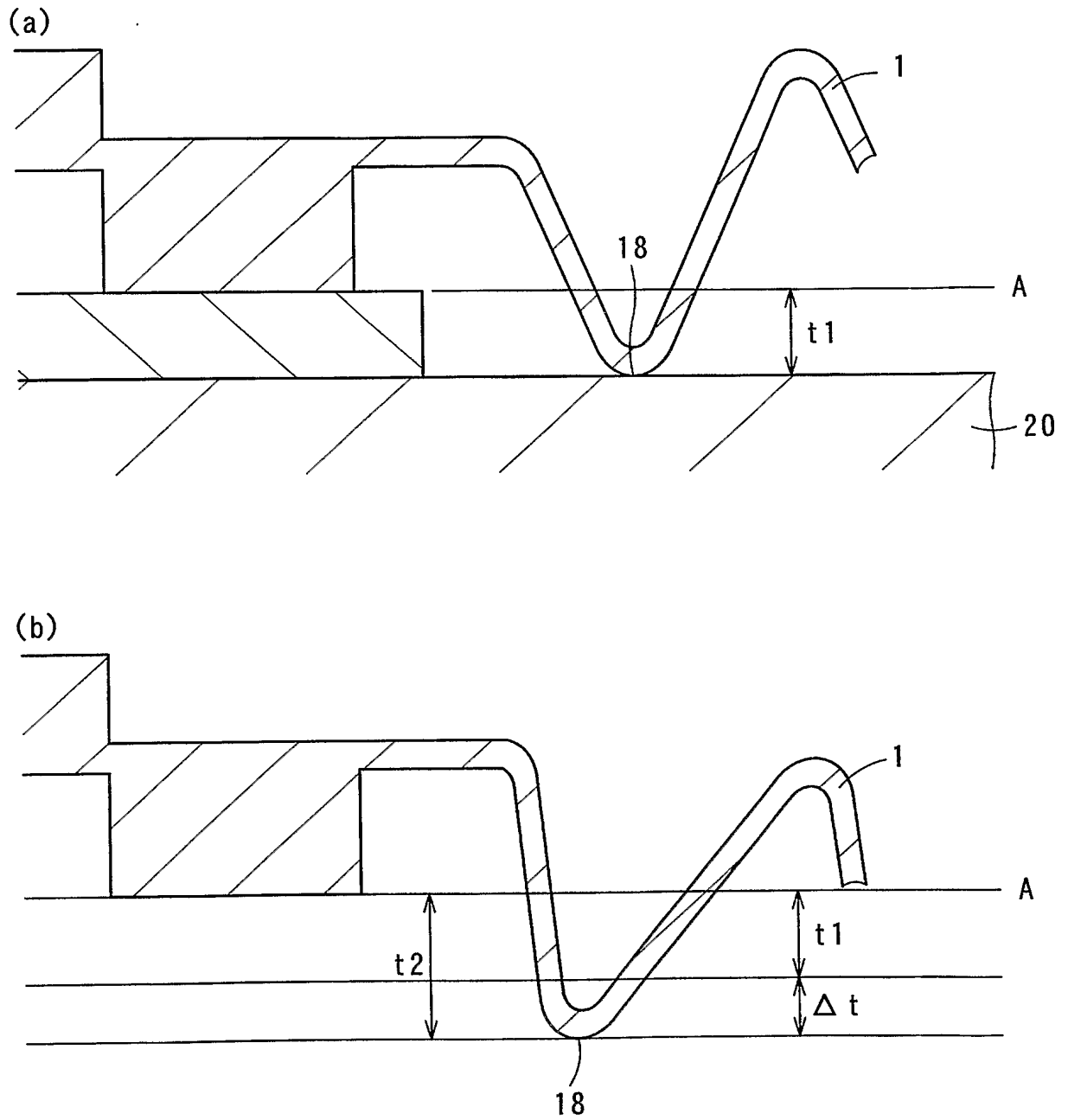
【図 3】



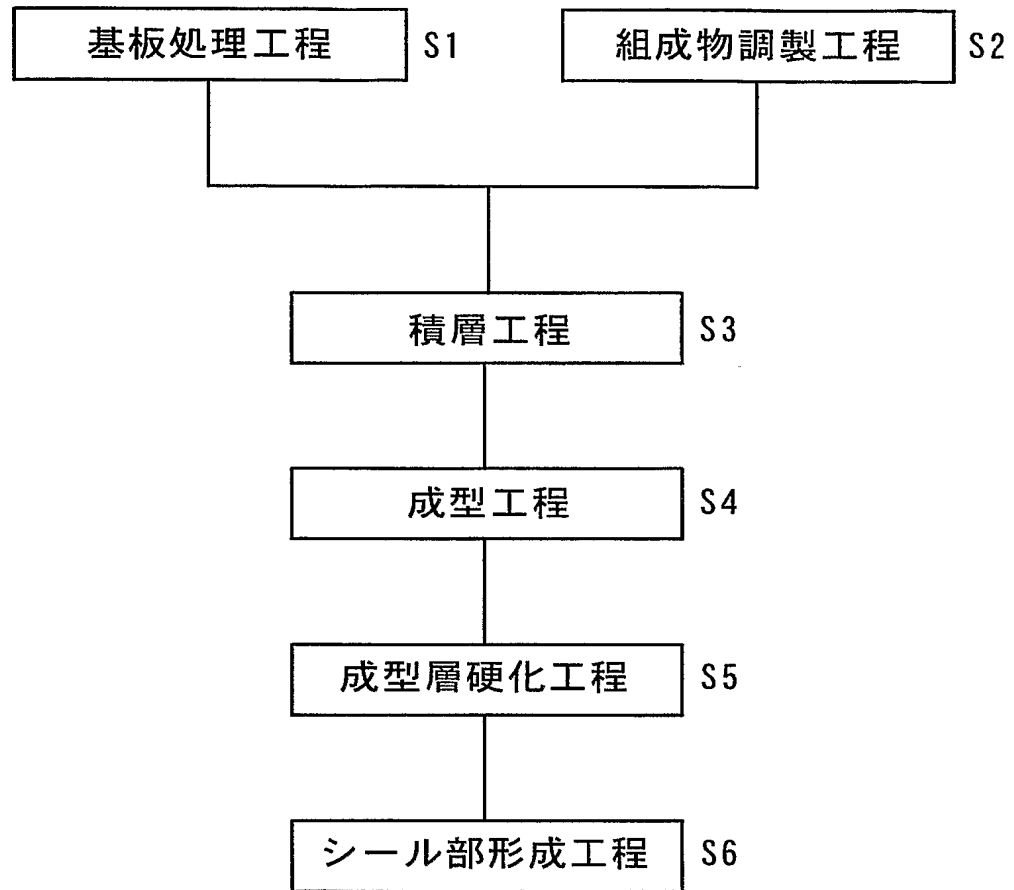
【図 4】



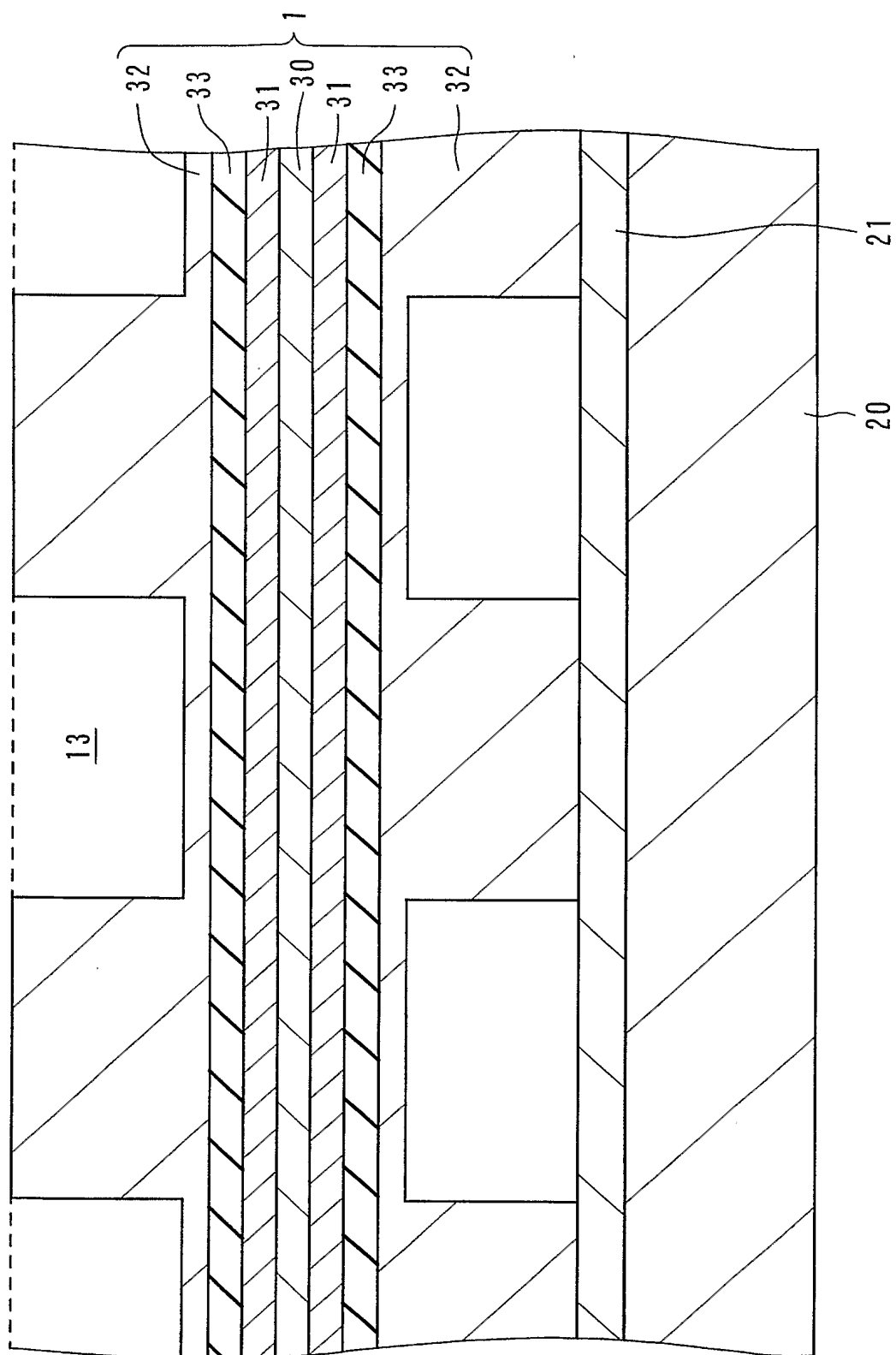
【図 5】



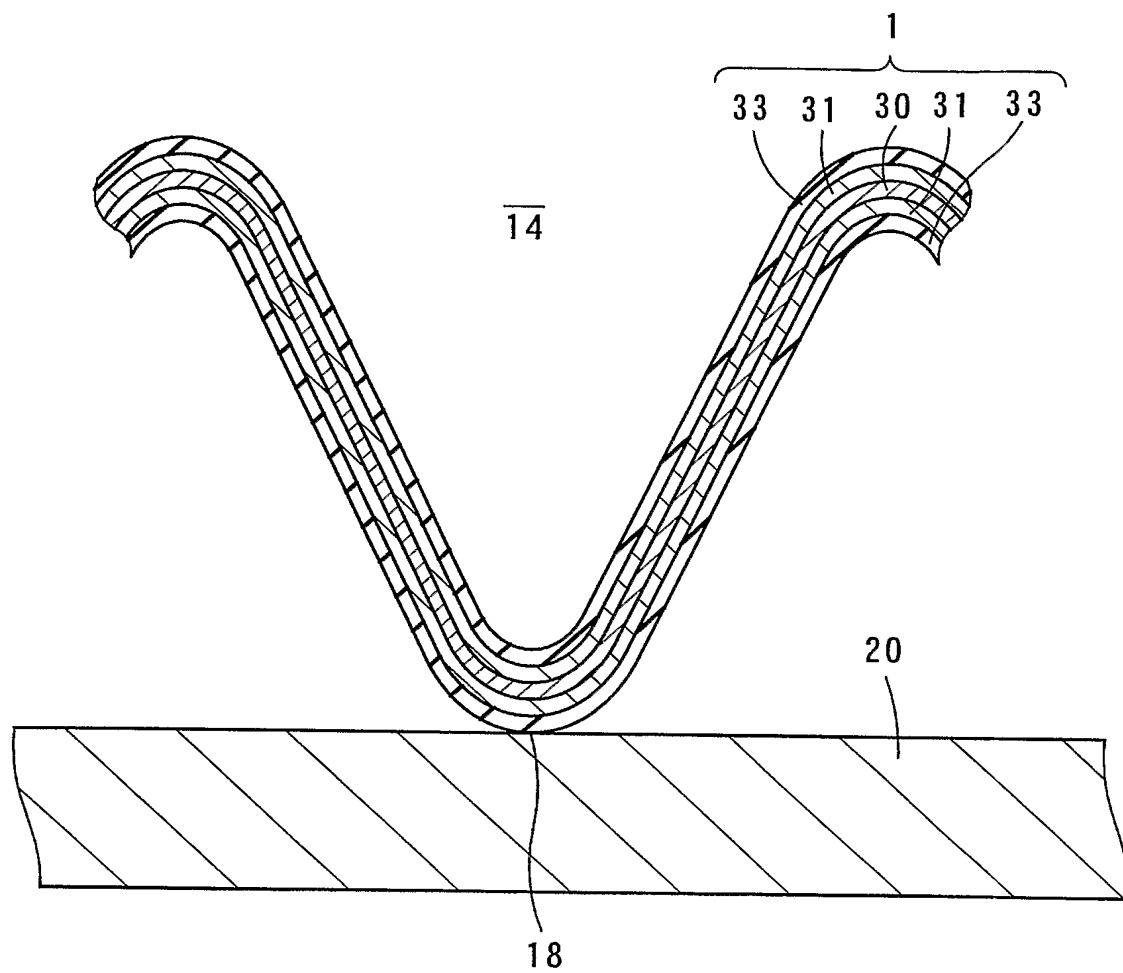
【図 6】



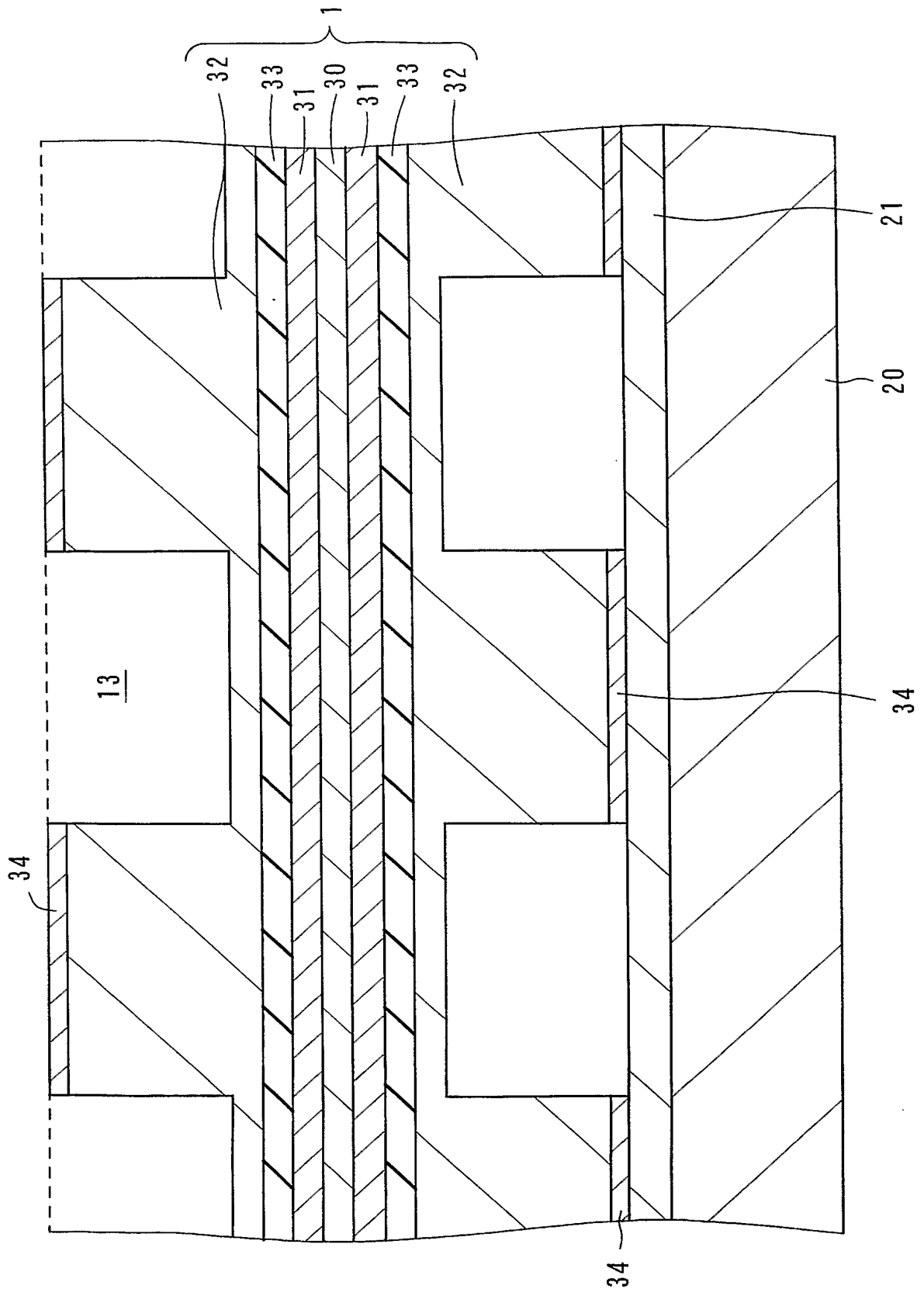
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生産性を向上し、高い歩留まりを実現するセパレータの製造方法を提供する。

【解決手段】 積層工程で、金属板表面に導電性グリーンシートを積層する。成型工程で、スタンプによって導電性グリーンシートに流路が設けられた成型層を形成し、成型層硬化工程で、成型層を硬化して樹脂層を形成する。シール部形成工程では、プレス加工によりシール部を形成する。

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 4 - 1 3 4 5 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 1 1 0 8 5]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 2 月 2 1 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号
氏 名 ニッタ株式会社